

X

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-328220

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C23C 2/26
C23C 2/06
C23C 2/40
C23C 22/06
C23C 22/76
C23C 28/00
C25D 5/26
C25D 5/48

(21)Application number : 11-137380

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 18.05.1999

(72)Inventor : TOKI TAMOTSU
TAKEBAYASHI HIROSHI
ISHIGAKI HAJIME

(54) GALVANIZED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet which is free of the damage of plating layers at the time of pressing and is overall excellent in formability, chemical conversion treatability, etc.

SOLUTION: The galvanized steel sheet has films consisting of zinc oxide, zinc carbonate and zinc hydroxide on the plating layer surfaces at ≥ 50 mg/m² in total in terms of zinc. The steel sheet may be easily produced by bringing a solution containing 0.5 to 100 g/liter Zn ions and 0.05 to 5 wt.% hydrogen peroxide and having a pH 4.5 to 7 and bath temperature $\leq 45^\circ\text{C}$ into contact with the galvanizing layers, then blowing gas containing carbon dioxide thereto. The contact of the carbon dioxide of the gas to be blown is more preferably specified to ≥ 0.1 vol.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

[0043] steel
[0027] FeZn
[0024] ZnO

PAT-NO: JP02000328220A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000328220 A

TITLE: GALVANIZED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: November 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKI, TAMOTSU	N/A
TAKEBAYASHI, HIROSHI	N/A
ISHIGAKI, HAJIME	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO METAL IND LTD	N/A

APPL-NO: JP11137380

APPL-DATE: May 18, 1999

INT-CL (IPC): C23C002/26, C23C002/06, C23C002/40, C23C022/06, C23C022/76
, C23C028/00, C25D005/26, C25D005/48

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet which is free of the damage of plating layers at the time of pressing and is overall excellent in formability, chemical conversion treatability, etc.

SOLUTION: The galvanized steel sheet has films consisting of zinc oxide, zinc carbonate and zinc hydroxide on the plating layer surfaces at ≥ 50 mg/m² in total in terms of zinc. The steel sheet may be easily produced by bringing a solution containing 0.5 to 100 g/liter Zn ions and 0.05 to 5 wt.% hydrogen peroxide and having a pH 4.5 to 7 and bath temperature $\leq 45^{\circ}\text{C}$ into contact with the galvanizing layers, then blowing gas containing carbon dioxide thereto. The contact of the carbon dioxide of the gas to be blown is more preferably specified to ≥ 0.1 vol.%.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are 50 mg/m² in total considering the coat which becomes a plating layer front face from a zinc oxide, zinc carbonate, and zinc hydroxide as zinc. Zinc system plating steel plate excellent in the press-forming nature characterized by having above.

[Claim 2] In a zinc system plating layer, Zn ion: 0.5-100g/l. and hydrogen-peroxide: 0.05%-5 % of the weight are contained. Contact the solution which has pH in the range of 4.5-7, and the gas containing carbon dioxide gas is sprayed. They are 50 mg/m² in total considering the coat which becomes a plating layer front face from a zinc oxide, carbonic acid oxidation, and zinc hydroxide as zinc. The manufacture approach of a zinc system plating steel plate excellent in the press-forming nature characterized by making it have above.

[Claim 3] The manufacture approach of a zinc system plating steel plate excellent in the press-forming nature according to claim 2 characterized by the carbon-dioxide-gas content of the gas to spray being more than 0.1 volume %.

 [Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the zinc system plating steel plate excellent in press-forming nature suitable as materials, such as an automobile, home electronics, and a building, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a zinc system plating steel plate is the cheap ingredient excellent in corrosion resistance, it is used in large quantities as materials, such as an automobile, home electronics, and a building. Since the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is excellent in many engine performance, such as chemical conversion nature as a paint substrate, paintwork, weldability, and an adhesive property, especially in addition to corrosion resistance, military requirements, such as an automobile sheathing material, are widely used also for the severe application.

[0003] Since a plating layer front face is elasticity when it is a zinc alloy phase (zeta phase) with few Fe contents, even if it is the case where a plating layer front face is pure zinc, and an alloying hot-dip-zincing layer, in case press forming of the zinc system plating steel plate is carried out, an adhesion phenomenon arises a plating layer, a press metal mold front face, and in between, the sliding nature of a steel plate deteriorates, and there is a problem of being easy to generate a plating exfoliation phenomenon (flaking) and a press crack.

[0004] On the other hand, in being an alloying hot-dip-zincing layer with many Fe contents of a plating layer, a hard alloy phase (gamma phase and gamma 1 a phase, delta 1 c phase, etc.) is formed near a steel plate / the plating interface, and in case press forming is carried out, it becomes easy to generate powdering (powdering) of a plating layer. If powdering occurs, the piece of plating exfoliation will adhere to metal mold, and it will become the cause of a pushing crack. For this reason, in case press forming of a zinc system plating steel plate, especially the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is carried out, a remedy which these problems do not generate is called for.

[0005] In order to solve such a trouble, by performing metal plating to a plating layer front face further, or preventing metallic contact of metal mold and a plating layer on it by the approach of making various kinds of oxides adhere etc., and forming a press oil and metallic soap in it further, the adhesion phenomenon of a plating layer and metal mold is prevented, and the technique of improving the sliding nature of metal mold and a plating layer is indicated.

[0006] It is 1000mg/m² considering one sort of 5 - 500 mg/m², phosphoric acid and Mo oxide, W oxide, and V oxide, or two sorts or more as P, Mo, W, or V, using 3 - 500 mg/m² and Mn oxide as Mn by using a zincic acid ghost as zinc at JP,3-287784,A. The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the press-forming nature which equipped the front face with the coat which consists of an oxide contained below, chemical conversion nature, and weldability is indicated.

[0007] The manufacture approach of the plating steel plate which forms an iron system alloy electroplating layer on an alloying hot-dip-zincing layer is indicated by JP,4-202786,A and JP,4-202787,A. These prepare the electroplating layer which has detailed irregularity in a front face as a

middle plating layer on an alloying hot-dip-zincing layer, it is the approach of giving iron system alloy electroplating on it, and according to the effectiveness of the above-mentioned middle plating layer, prevent the crack of the plating layer which is easy to produce at the time of press forming, and aim at raising electropainting nature and a moldability.

[0008] the steel plate which carried out hot dip zincing to JP,3-291366,A, and carried out alloying processing -- hydrogen-peroxide: -- the manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of making an oxide coat forming in a plating layer front face, and improving spot welding nature and chemical conversion nature is indicated by containing Fe^{3+} :0.01g/l. or more, and making the water solution whose pH is four or less contact 0.01 to 5% of the weight.

[0009] The zinc system plating steel plate equipped with the Fe-nickel-O system coat on the zinc system plating layer is indicated by JP,8-158066,A. For this coat, that coating weight is 10 - 1500 mg/m² by total quantity conversion of the metallic element in the above-mentioned coat. It is in within the limits and has the coat which contains oxygen 0.5 to 30%.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following problems in the after-treatment method which gives lubricity to the zinc system plating steel plate indicated until now, and it was not necessarily satisfactory.

[0011] If only a sliding nature improvement of a galvanization layer is the purpose, there is a method of making a plating layer front face equipped with the coat which contains calcium compounds, such as Cl compounds, such as S compounds, such as a coat with sufficient affinity with a press oil, for example, nickel, Mn oxide, and sulfurized oil fat that has a track record also as an extreme pressure additive, and chlorinated paraffin, and phosphoric-acid zinc calcium, etc. by hard.

[0012] However, since the steel plate which has these coats does not have the enough operating experience in an automobile outer layer application etc., prudent assessment is needed on the occasion of utilization. That is, in checking strictly many engine performance in extensive conditions, such as chemical conversion engine performance, adhesive ability by adhesives, and corrosion-resistant ability under [various] an environment, on the occasion of utilization of these steel plates, a real vehicle trial etc. may be needed as the last evaluation. In requiring great cost, a long period of time is taken to decide an evaluation result and to reach a practical use phase in evaluation of this etc.

[0013] Moreover, some metallic oxides dissolve at the time of chemical conversion, and the steel plate indicated by JP,3-287784,A has the problem of polluting chemical conversion liquid. A manufacturing cost is high, in order to make a two or more layers electroplating layer have further by the manufacture approach indicated by JP,4-202786,A and JP,4-202787,A after carrying out hot dipping. by the manufacture approach indicated by JP,3-291366,A, a hydrogen peroxide consumes under the effect of Fe^{2+} eluted from a plating coat -- having -- a liquid life -- it became short and there was a problem of reducing remarkably the operation nature at the time of oxide formation. The steel plate currently indicated by JP,8-158066,A was heated in an oxidizer, atmospheric air, and the mixed ambient atmosphere of ozone, and since it was an object which adjusts an oxygen content and is obtained, it had the problem that a manufacturing cost benefited high the increment in a routing counter required for supply management and heat-treatment of an oxidizer etc.

[0014] The purpose of this invention solves the above troubles, does not have damage on the front face on the occasion of press working of sheet metal, and is to offer the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in which a moldability, chemical conversion nature, etc. were synthetically excellent, and its manufacture approach.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The zincic acid ghost which makes a zinc oxide a subject exists in the front face of the zinc system plating steel plate which the quality evaluation as a material for automobiles has established from the former, and it is fully proved that there is nothing to chemical conversion nature or an adhesive property ***** about a bad influence. Therefore, if the plating layer front face is equipped with the coat which makes a zinc oxide a subject, there is an advantage that prolonged tests, such as a real vehicle trial, can be simplified on the occasion of the final check of the

engine performance as a plating steel plate.

[0016] The approach for which facility reconstruction etc. is not needed from such a viewpoint paying attention to the usefulness of the zinc compound coat which makes a zincic acid ghost a subject as after treatment which improves sliding nature, without this invention persons reducing engine performance other than press-forming nature, such as chemical conversion nature and an adhesive property, but which is made to be cheaply equipped with a desired zinc compound was studied in the detail.

[0017] If a plating layer is immersed in the solution containing an oxidizer, an oxidizer will be returned by the elution of a plating coat, pH will rise by the solid-liquid interface, and the zincic acid ghost coat which makes a stable zinc oxide a subject is formed in a front face. And in the liquid membrane adhering to the plating layer front face which was able to be pulled up from the solution, Zn ion contributed to formation of a zinc compound contains so much. It can fix to a plating front face by the ability using Zn ion in liquid membrane as zinc carbonate, and the coat of desired coating weight can be made to have by short-time immersion processing by spraying the gas containing carbon dioxide gas on the liquid membrane of this plating layer front face. In this coat, zinc hydroxide is also usually contained.

[0018] In obtaining the good coat processing press-forming nature, chemical conversion nature, electropainting nature, etc. were proved to be according to this approach, the production by which the liquid life was stabilized for a long time is possible, and cost also has the advantage of being cheap.

[0019] It sets to this approach, By controlling the dissolution of a plating layer by making pH of a processing solution into a neutral region, since the elution of Fe contained in the plating layer is controlled and consumption of the oxidizer in a solution is controlled, the life of a solution can be kept long.

[0020] This invention is completed based on these knowledge, and the summary is in the manufacture approach given in the zinc system plating steel plate which was excellent in following (1) at the press-forming nature of a publication, (2), and (3).

[0021] (1) They are 50 mg/m² in total, using as zinc the coat which becomes a plating layer front face from a zinc oxide, zinc carbonate, and zinc hydroxide. Zinc system plating steel plate excellent in the press-forming nature characterized by having above.

[0022] In a zinc system plating layer, (2) Zn ion: 0.5-100g/l., Hydrogen peroxide : After containing 0.05% - 5 % of the weight and contacting the solution pH: 4.5-7 and whose bath temperature are 45 degrees C or less in a zinc system plating layer, They are 50 mg/m² in total, spraying the gas containing carbon dioxide gas and using as zinc the coat which becomes a plating layer front face from a zinc oxide, zinc carbonate, and zinc hydroxide. The manufacture approach of the zinc system plating steel plate characterized by making it have above.

[0023] (3) The manufacture approach of a zinc system plating steel plate given in the above (2) characterized by the carbon-dioxide-gas content of the gas to spray being more than 0.1 volume %.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of the operation of this invention to the following is explained to a detail. In addition, especially % display showing chemical composition means weight %, unless it refuses.

[0025] Plating base material: Although especially the class of steel plate used as a plating base material is not limited, a well-known cold rolled steel plate and a well-known hot rolled steel plate are suitable. The chemical composition of a base material can apply the super-low carbon steel which made Ti, Nb, etc. contain if needed, low-carbon steel, or the alloy steel which made Si, Mn, P, Cr, nickel, Cu, Ti, Nb, V, etc. contain suitably further.

[0026] Plating layer: A plating metal kind can apply the zinc system alloy plating containing one sort in the group which consists of Fe, aluminum, Mg, nickel, Cr, Si, Mn, Pb, Sb, Sn, and a misch metal, or two sorts or more besides Zn that a plating layer should just be a well-known zinc system plating layer. The plating approach is arbitrary and hot dipping, electroplating, vacuum evaporation plating, nonelectrolytic plating, etc. are easy to be well-known things. Especially, since it is cheap, hot dipping is suitable.

[0027] When making a plating layer into Fe-Zn alloying hot dip zining, it is good to make Fe content of a plating layer into 8 - 15% to the weight of a plating layer. When not filling Fe content to 8%, possibility that zeta phase remains near the front face of a plating layer is high. Since it is easy to form a big and rough columnar crystal, the front face of a plating layer becomes coarse and the press-forming nature of a plating steel plate may be spoiled, zeta phase is not desirable. It is 9% or more more preferably. Since it will become easy to generate powdering at the time of press forming if Fe content exceeds 15%, it is not good. It is 12% or less more preferably.

[0028] It is good for a plating layer to make aluminum contain 0.05 to 0.15%. When this is immersed in a melting zinc plating bath in a plating base material, it is effective in controlling that an alloy layer is formed in an interface with a base material.

[0029] A press-forming nature improvement effect is acquired, so that there is much coating weight of the coat which consists of the zinc oxide, zinc carbonate, and zinc hydroxide of a plating layer front face. The coating weight is 50 mg/m² by the sum total as zinc. It is good especially when it is above. Therefore, it is the zinc compound which becomes the plating layer front face from a zinc oxide, zinc carbonate, and zinc hydroxide in the zinc system plating steel plate of this invention at the total quantity as zinc 50 mg/m² It should have above. They are 100 mg/m² preferably. It is above.

[0030] Furthermore, for a press-forming nature improvement effect, the content of the zinc carbonate in a zinc compound is 5 mg/m² as zinc. Especially the case where it is above is good. Zinc hydroxide is formed in the process in which a plating layer is contacted in the water solution containing an oxidizer, and is effective in the promotion of formation of a zinc compound. Existence of zinc carbonate and zinc hydroxide can be checked with a thin film X wire method.

[0031] Manufacturing by the following approaches is suitable for the zinc system plating steel plate of this invention. In a base material, it galvanizes by well-known approaches, such as a hot-dipping method, electroplating, the vacuum evaporatio^{no} galvanizing method, and a nonelectrolytic plating method. Any of only both sides of a base material or one side are sufficient as a plating side. The coating weight of plating is the viewpoint of controlling the ease and powdering of coating weight control, although it is arbitrary to per [30] one side - 150 g/m². It is desirable although carried out.

[0032] Processing liquid: Contain 0.5-100g [1.] /and a hydrogen peroxide for Zn ion 0.05 to 5% of the weight in the above-mentioned zinc system plating layer, and contact the solution (processing liquid) whose pH is 4.5-7.

[0033] In not filling [1.] Zn ion content in processing liquid in 0.5g /, it becomes inadequate forming [of a zinc compound] in a plating layer front face, and the sliding nature of a plating layer cannot fully be improved. For this reason, 0.5g /or more of Zn ion contents is made desirable in 2g/l. or more l. Since cost will become high in saturating a sliding nature improvement effect if Zn ion content exceeds 1. in 100g /, it is not desirable. For this reason, Zn ion content is carried out in 100g/l. or less. It is 50g/l. or less preferably.

[0034] When not filling the concentration of a hydrogen peroxide to 0.05%, it becomes inadequate forming [of a zinc compound] in a plating layer front face, and the sliding nature of a plating layer cannot fully be improved. For this reason, concentration of a hydrogen peroxide is made into 0.05% or more. It is 0.1% or more preferably. Since cost will become high in saturating a sliding nature improvement effect if the concentration of a hydrogen peroxide exceeds 5%, it is not desirable. For this reason, concentration of a hydrogen peroxide is made into 5% or less. It is 2% or less preferably.

[0035] the content of Zn ion -- Zn (SO₄) and 7H₂ O ZnCl₂ etc. -- the addition to the processing undiluted solution of Zn ion source can adjust easily.

[0036] If the plating layer which contains Fe several% is eluted, Fe of a plating layer is eluted as Fe²⁺, it will react with a hydrogen peroxide, a hydrogen peroxide will be consumed too much, and the life of processing liquid will become short. In order to lengthen a processing liquid life, it is necessary to prevent the elution of the plating layer at the time of contacting a plating layer in processing liquid as much as possible. Therefore, pH of processing liquid is preferably made more than pH:5.0 4.5 or more. Since the increase of the oxidizing quality of a hydrogen peroxide and an autooxidation reaction will arise and the life of processing liquid will become short if pH exceeds 7, pH of processing liquid is

made or less into seven.

[0037] It is good to avoid independent addition of an acid on the occasion of pH management of processing liquid. More than it mixes as a source of supply of Zn ion, not adding is important for the sulfuric-acid root and chlorine ion which are a strong acid salt. Moreover, the temperature of processing liquid is preferably good to consider [45 degrees C or less] as 40 degrees C or less still more preferably.

[0038] Any are sufficient as the approach of applying the approach (dip coating) of not limiting especially the method of contacting processing liquid in a plating layer, and making a plating layer immersed into processing liquid, the approach (spray method) of carrying out the spray of the processing liquid to a plating layer, or processing liquid by the roll coater etc.

[0039] It is CO₂ to Zn ion which sprays the gas containing carbon dioxide gas on the processing liquid membrane adhering to a plating layer front face, and is dissolving into liquid membrane after contacting processing liquid in a plating layer. It is made to contact and zinc carbonate is made to generate with a zinc oxide. In order to promote generation of zinc carbonate, it is good to carry out carbon-dioxide-gas concentration of the gas to spray to more than 0.03 volume %.

[0040] If concentration of carbon dioxide gas is carried out more than 0.1% volume, since the rate of immobilization as zinc carbonate will rise and sliding nature will be improved remarkably, in addition, it is good. 100% is sufficient as carbon-dioxide-gas concentration.

[0041] Since carbon-dioxide-gas content of 0.033 volume % extent is usually carried out into atmospheric air, air can be used as a gas sprayed on processing liquid. It is efficient, in order to raise carbon-dioxide-gas concentration more than atmospheric air, for example, if the combustion gas discharged from a heating furnace etc. is used. The mixture of gas of nitrogen gas and carbon dioxide gas etc. is sufficient.

[0042] The processing after spraying the above-mentioned gas on the processing liquid which remains in the plating layer is [that what is necessary is just to carry out to arbitration] good by the approach usually performed generally about subsequent rinsing and desiccation.

[0043]

[Example] A super-low carbon Ti addition steel plate with a thickness [containing C:0.004%, Si:0.01%, Mn:0.25%, P:0.01%, S:0.01%, and Ti:0.035%] of 0.7mm is used as a base material, and coating weight is 60 g/m² per one side to this. Becoming hot dip zincing was given and the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (GI) was produced. Moreover, this was heated at 500 degrees C and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (GA) with which the remainder consists of Zn was produced Fe:9%.

Moreover, cleaning and after carrying out acid washing, the electrogalvanizing of the cold rolled steel plate of the same chemical composition is carried out, and coating weight is 45 g/m² per one side. The electrolytic zinc-coated carbon steel sheet (EG) was produced. An electroplating bath contains zinc-sulfate:200g/l. and a 30g [l.] ammonium sulfate, uses a :45 degree C plating bath whenever [pH:3 and bath temperature], and is electric consistency:20 A/dm². It galvanized. Some above-mentioned electrolytic zinc-coated carbon steel sheets were heated at 300 degrees C, and the alloying electrolytic zinc-coated carbon steel sheet (EGA) which has the Zn-Fe alloy-plating coat which made Fe content 15% was produced. Many test pieces of 100mm angle were extracted from these plating steel plates.

[0044] It created at a time 1l. of water solutions which have Zn ion and a hydrogen peroxide at a various rate as processing liquid. Zn ion content of processing liquid was adjusted using the zinc sulfate and the zinc chloride. Hydrogen-peroxide concentration carried out specified quantity addition, and adjusted the water solution of marketing which contains a hydrogen peroxide 30%. When pH of processing liquid was lowered to less than 4.5 as an example of a comparison, pH was adjusted using the sulfuric acid 98%. It is immersed in processing liquid for 15 seconds, a test piece is pulled up, and it is the pressure of 0.05kg/cm². The gas was sprayed. The nitrogen gas which contains neither the atmospheric air which changed carbon-dioxide-gas concentration as a gas, nor carbon dioxide gas was used. After spraying a gas, it rinsed for 30 seconds using tap water, and was made to dry in atmospheric air.

[0045] The coating weight of the coat which consists of the zinc oxide, zinc carbonate, and zinc hydroxide to a test piece was immersed [OH / Br₂-CH₃] in the water solution (temperature is a room

temperature) contained 0.5% of the weight in the test piece, dissolved the plating layer, separated residue, remelted it with the hydrochloric acid, and this was analyzed by the ICP spectral-analysis method, and it obtained it. The above-mentioned coating weight is 50 mg/m² as zinc. The case where it was above was judged to be good.

[0046] The coating weight of zinc carbonate was checked by the following approaches. Surface roughness applies the water solution with which zinc carbonate concentration differs variously to a plating steel plate and the cold rolled steel plate which is this level by the bar coating-machine method, and dried it, and the steel plate sample to which the zinc carbonate of various range adhered was produced. The affix on the front face of a sample was dissolved in 10% solution of hydrochloric acid containing inhibitor, the obtained solution was analyzed by the ICP spectral-analysis method, and Zn coating weight was measured. Moreover, about the same sample, the front face was investigated with the thin film X wire method which makes whenever [tilt-angle] 2 degrees, and the peak intensity of the field (104) of zinc carbonate was measured. The calibration curve which presumes Zn coating weight from the field peak intensity by the thin film X wire method (104) was produced from both measured value. The field peak intensity by the thin film X wire method (104) on said front face of a test piece was measured, and the zinc carbonate coating weight on each front face of a test piece was calculated using the above-mentioned calibration curve.

[0047] Coefficient of friction between the plating steel plate at the time of doing U shaping of a steel plate using the high planar pressure U shaping testing device shown in drawing 1 and metal mold estimated the sliding nature of a plating steel plate.

[0048] For a test piece and 2, as for punch and 4, a dice and 5 are [a sign 1 / a bead and 6] blank holders in drawing 1 . A test piece 1 is placed on the 2nd page of a dice, various blank holder force is made to act on a test piece 1 through the bead 4 prepared in the inferior surface of tongue of a blank holder 6, a test piece 1 is pushed against a dice side, and a test piece 1 is fabricated in U mold by dropping punch 5 and pushing in a test piece 1 in the dice slot 3. It is the slushing oil of marketing to both sides of a test piece 1 2 g/m² Apply at a rate and the pushing rate of punch 5 is considered as a part for 60mm/. The shaping force (F) in which it was made to act on the punch 5 at the time of changing the blank holder force (P) variously and doing U shaping of it in the range of 750-1500kgf was measured, it asked for coefficient of friction (μ) between a steel plate front face and a tool from change of the shaping force accompanying change of the blank holder force, and the size estimated the sliding nature of a plating layer. The case where coefficient of friction was 0.23 or less was judged to be good.

[0049] The life of processing liquid measured the total quantity of the zincic acid ghost of the test piece (the 1st sheet) immersed immediately after the initial make-up of electrolytic bath, and the test piece immersed in 200 sheets after the initial make-up of electrolytic bath, and the case where the coating weight of the 200th sheet was 90% or more of the coating weight of the 1st sheet was judged to be good.

[0050] The life measurement result of coefficient of friction of a test condition and a plating steel plate and processing liquid is shown in Table 1.

[0051]

[Table 1]

試験 番号	めっき の種類	処理液の性状				吹き付け気体 の種類	炭酸ガス 濃度 (体積%)	亜鉛化合物付着量			液 寿命 判定	炭酸 亜鉛 付着 状況	摩擦 係数
		Znイオン	H ₂ O ₂	pH	浴温			1枚目 (a)	200枚目 (b)	(b)×100 (a)			
		(wt%)		(℃)				(Znとしてmg/m ²)		(%)			
1	GA	0.3	0.5	5	42	空気	0.033	40	35	85	×	×	0.35
2	GA	0.6	0.5	5	42	空気	0.033	330	300	91	○	○	0.23
3	GA	1.6	0.6	5	42	空気	0.033	370	340	92	○	○	0.22
4	GA	2.5	0.5	5	42	空気	0.033	380	350	92	○	○	0.21
5	GA	10	0.5	5	42	空気	0.033	390	370	95	○	○	0.21
6	GA	25	0.6	5	42	空気	0.033	400	385	96	○	○	0.21
7	GA	50	0.6	5	42	空気	0.033	420	410	98	○	○	0.20
8	GA	85	0.5	5	42	空気	0.033	460	440	98	○	○	0.20
9	GA	25	0.03	5	42	空気	0.033	45	35	78	×	×	0.32
10	GA	25	0.06	5	42	空気	0.033	320	295	92	○	○	0.23
11	GA	25	0.5	5	42	空気	0.033	400	385	96	○	○	0.21
12	GA	25	4	5	42	空気	0.033	440	430	98	○	○	0.20
13	GA	25	6	5	42	空気	0.033	440	435	99	○	○	0.20
14	GA	25	0.5	2	42	空気	0.033	430	280	65	×	○	0.20
15	GA	25	0.5	4	42	空気	0.033	420	315	75	×	○	0.21
16	GA	25	0.5	8	42	空気	0.033	450	270	60	×	○	0.19
17	GA	25	0.5	6	42	空気	0.033	390	380	97	○	○	0.21
18	GA	25	0.6	6	35	空気	0.033	380	370	97	○	○	0.22
19	GA	25	0.5	5	42	—	0	35	35	100	○	×	0.37
20	GA	25	0.5	5	42	N ₂	0	40	35	88	○	×	0.34
21	GA	25	0.5	5	42	空気	0.12	900	865	96	○	○	0.09
22	GA	25	0.5	6	42	空気	0.66	1010	960	94	○	○	0.07
23	GI	25	0.5	5	42	空気	0.033	420	400	95	○	○	0.15
24	EG	25	0.5	5	42	空気	0.033	450	430	96	○	○	0.16
25	EGA	25	0.5	5	42	空気	0.033	380	360	95	○	○	0.20

注1. めっきの種類欄：GAは合金化溶液亜鉛めっき、GIは、溶液亜鉛めっき、

EGは電気亜鉛めっき、EGAは合金化電気亜鉛めっきを意味する。

2. 試験番号20はガスワイピングをしなかったものである。

3. Znイオン濃度の単位はg/Lである。

4. 亜鉛化合物＝酸化亜鉛＋炭酸亜鉛＋水酸化亜鉛。

5. 炭酸亜鉛付着状況欄：○印は5mg/m²以上、×印は5mg/m²以下を表す。

[0052] The steel plate which fulfills the conditions which this invention prescribes that Table 1 shows showed sliding nature with it. [low coefficient of friction and] [good] Moreover, the sum total coating weight of the zincic acid ghost of the steel plate processed in the condition range which this invention specifies had the zincic acid ghost which contains the zinc carbonate of a desired amount in the whole processing object of 200 sheets, and each its life of processing liquid was also good. On the other hand, the coating weight of a zincic acid ghost is 50 mg/m². In the test numbers 1, 9, 19, and 20 which were not filled, coefficient of friction was high. Test numbers 1 and 9 have too low Zn ion concentration or hydrogen-peroxide concentration of processing liquid, a test number 19 does not spray a gas and a test number 20 sprays the nitrogen gas which does not contain carbon dioxide gas. Since pH of processing liquid did not fulfill 4.5 with test numbers 14 and 15, the liquid life was short. Although the test number 16 was the case where pH of processing liquid exceeded 7, the liquid life was short by the autooxidation phenomenon of a hydrogen peroxide.

[0053]

[Effect of the Invention] Since the zinc system plating steel plate of this invention has the zincic acid ghost of sufficient amount which contains zinc carbonate or zinc carbonate, and zinc hydroxide on a front face in addition to a zinc oxide, it is equipped with good sliding nature, and press workability is excellent. The steel plate which has the zincic acid ghost of this invention can be manufactured ease and cheaply by using the processing liquid of a specific presentation, and the gas containing carbon dioxide gas. Operation nature also has a good processing liquid life for a long time, and since it can manufacture

by low cost, it is suitable as materials, such as an automobile, home electronics, and a building.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-328220
(P2000-328220A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数* (参考)	
C 2 3 C	2/26	C 2 3 C	2/26	4 K 0 2 4
	2/06		2/06	4 K 0 2 6
	2/40		2/40	4 K 0 2 7
	22/06		22/06	4 K 0 4 4
	22/76		22/76	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平11-137380	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年5月18日 (1999. 5. 18)	(72) 発明者	土岐 保 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	竹林 浩史 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プレス加工時にめっき層の損傷が無く、成形性、化成処理性などが総合的に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 めっき層表面に、酸化亜鉛と炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜を、亜鉛として合計で50 mg/m² 以上備えたことを特徴とする亜鉛系めっき鋼板。この鋼板はZnイオン：0.5～100 g/l、過酸化水素：0.05%～5重量%を含有し、pH：4.5～7、浴温が45℃以下の溶液を亜鉛系めっき層に接触させた後、炭酸ガスを含む気体を吹き付けることで容易に製造できる。吹き付ける気体の炭酸ガス含有量を0.1体積%以上とすればなおよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき層表面に、酸化亜鉛と炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜を、亜鉛として合計で50 mg/m² 以上備えたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 亜鉛めっき層に、Znイオン：0.5～100 g/リットル、過酸化水素：0.05%～5重量%を含有し、pHが4.5～7の範囲にある溶液を接触させ、炭酸ガスを含有する気体を吹き付けて、めっき層表面に、酸化亜鉛と炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜を、亜鉛として合計で50 mg/m² 以上備えさせることを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 吹き付ける気体の炭酸ガス含有量が0.1体積%以上であることを特徴とする請求項2に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電製品、建築物等の素材として好適な、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】亜鉛めっき鋼板は耐食性に優れた安価な材料であるので自動車、家電製品、建築物等の素材として大量に使用されている。中でも合金化溶融亜鉛めっき鋼板は耐食性に加えて、塗装下地としての化成処理性、塗装性、溶接性、接着性などの諸性能が優れているので自動車外装材など要求性能が厳しい用途にも広く使用されている。

【0003】めっき層表面が純亜鉛である場合や合金化溶融亜鉛めっき層であってもFe含有量が少ない亜鉛合金相（ δ 相）である場合には、めっき層表面が軟質であるため、亜鉛めっき鋼板がプレス成形される際にめっき層とプレス金型表面と間で凝着現象が生じて鋼板の摺動性が劣化し、めっき剥離現象（フレーキング）やプレス割れが発生しやすいという問題がある。

【0004】他方、めっき層のFe含有量が多い合金化溶融亜鉛めっき層である場合には、鋼板/めっき界面近傍に硬質な合金相（ Γ 相、 Γ_1 相、 δ_{10} 相など）が形成され、プレス成形される際にめっき層の粉化（パウダリング）が発生しやすくなる。パウダリングが発生すると金型にめっき剥離片が付着し押込み疵の原因となる。このため、亜鉛めっき鋼板、特に合金化溶融亜鉛めっき鋼板をプレス成形する際にはこれらの問題が発生しないような改善策が求められている。

【0005】このような問題点を解決するために、めっき層表面にさらに金属めっきを施したり、各種の酸化物を付着させるなどの方法で、金型とめっき層との金属接触を防止し、更にはプレス油と金属石鹸を形成することにより、めっき層と金型との凝着現象を防止し、金型と

めっき層との摺動性を改善する技術が開示されている。

【0006】特開平3-287784号公報には、亜鉛酸化物を亜鉛として3～500 mg/m²、Mn酸化物をMnとして5～500 mg/m²、りん酸とMo酸化物、W酸化物、V酸化物の1種または2種以上をP、Mo、WまたはVとして1000 mg/m²以下含有する酸化物からなる皮膜を表面に備えたプレス成形性、化成処理性、溶接性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開示されている。

【0007】特開平4-202786号公報および特開平4-202787号公報には、合金化溶融亜鉛めっき層の上に鉄系合金電気めっき層を形成するめっき鋼板の製造方法が開示されている。これらは、合金化溶融亜鉛めっき層の上に、表面に微細な凹凸を有する電気めっき層を中間めっき層として設け、その上に鉄系合金電気めっきを施す方法であり、上記中間めっき層の効果により、プレス成形時に生じやすいめっき層の亀裂を防止し、電着塗装性と成形性を向上させることを目的としたものである。

【0008】特開平3-291366号公報には、溶融亜鉛めっきし、合金化処理した鋼板を、過酸化水素：0.01～5重量%、Fe³⁺：0.01 g/リットル以上含有し、pHが4以下である水溶液に接触させることにより、めっき層表面に酸化物被膜を形成させてスポット溶接性と化成処理性を改善する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法が開示されている。

【0009】特開平8-158066号公報には、亜鉛めっき層の上にFe-Ni-O系皮膜を備えた亜鉛めっき鋼板が開示されている。この皮膜は、その付着量が上記皮膜中の金属元素の合計量換算で10～1500 mg/m²の範囲内にあり、酸素を0.5～30%含有する皮膜を備えるものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれまでに開示されている亜鉛めっき鋼板に潤滑性を付与する後処理法には以下のような問題があり、必ずしも満足なものではなかった。

【0011】亜鉛めっき層の摺動性改善のみが目的であれば、硬質でプレス油との相性がよい皮膜、例えばNi、Mn酸化物、極圧添加剤としても実績がある硫化油脂などのS化合物、塩素化パラフィンなどのCl化合物、リン酸亜鉛カルシウムなどのCa化合物等を含有する皮膜をめっき層表面に備えさせる方法がある。

【0012】しかしながらこれらの皮膜を有する鋼板は、自動車外層用途などでの使用実績が十分ではないため、実用化に際しては慎重な事前評価が必要とされる。即ち、これら鋼板の実用化に際しては、化成処理性能、接着剤による接着性能、各種環境下での耐食性能など、広範な条件での諸性能を厳格に確認する必要があるうえ、最終評価として実車試験などが必要とされることも

ある。これ等の評価には、多大の経費を要するうえ、評価結果を確定し実用段階に至るまでに長期間を要する。

【0013】また、特開平3-287784号公報に記載された銅板は化成処理時に一部の金属酸化物が溶解し、化成処理液を汚染するという問題がある。特開平4-202786号公報および特開平4-202787号公報に記載された製造方法では、溶融めっきした後さらに電気めっき層を複数層備えさせる必要があるため製造コストが高い。特開平3-291366号公報に記載された製造方法ではめっき皮膜から溶出する Fe^{2+} の影響により、過酸化水素が消費され液寿命短くなり、酸化物形成時の操業性を著しく低下させるという問題があった。特開平8-158066号公報に開示されている銅板は、酸化剤や大気とオゾンの混合雰囲気中で加熱して、酸素含有量を調整して得られる物であるため、酸化剤の補給管理や加熱処理に必要な工程数の増加などのために製造コストが高くなるという問題があった。

【0014】本発明の目的は、上記のような問題点を解決し、プレス加工に際してその表面の損傷が無く、成形性、化成処理性などが総合的に優れた合金化溶融亜鉛め

っき銅板およびその製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】酸化亜鉛を主体とする亜鉛酸化物は、自動車用素材としての品質評価が確立している亜鉛系めっき銅板の表面に従来の存在するものであり、化成処理性や接着性に悪影響を及ぼささないことが十分に実証されている。従ってめっき層表面に酸化亜鉛を主体とする皮膜を備えていれば、めっき銅板としての性能の最終的な確認に際して実車試験などの長期試験を簡略化できるという利点がある。

【0016】このような観点から本発明者らは、化成処理性や接着性などプレス成形性以外の性能を低下させずに摺動性を改善する後処理として亜鉛酸化物を主体とする亜鉛化合物皮膜の有用性に着目し、設備改造などを必要とせず安価に所望の亜鉛化合物を備えさせる方法を詳細に研究した。

【0017】めっき層を酸化剤を含有する溶液に浸漬するとめっき皮膜の溶出により酸化剤が還元されて固液界面でpHが上昇し、表面に安定な酸化亜鉛を主体とする亜鉛酸化物皮膜が形成される。しかも溶液から引き上げられためっき層表面に付着している液膜中には、亜鉛化合物の形成に寄与する Zn イオンが多量に含有されている。このめっき層表面の液膜に炭酸ガスを含有する気体を吹き付けることにより、液膜中の Zn イオンを炭酸亜鉛としてめっき表面に固定し、短時間の浸漬処理で所望の付着量の皮膜を備えさせることができる。この皮膜には通常、水酸化亜鉛も含有される。

【0018】この方法によればプレス成形性、化成処理性、電着塗装性等が実証された良好な被膜処理が得られるうえ、液寿命が長く安定した生産が可能でありコスト

も安いという利点がある。

【0019】この方法において、処理溶液のpHを中性領域としてめっき層の溶解を抑制することにより、めっき層に含まれているFeの溶出が抑制され、溶液中の酸化剤の消費が抑制されるので溶液の寿命を長く保つことができる。

【0020】本発明はこれらの知見を基にして完成されたものであり、その要旨は下記(1)に記載のプレス成形性に優れた亜鉛系めっき銅板ならびに(2)および(3)に記載のその製造方法にある。

【0021】(1)めっき層表面に、酸化亜鉛と炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜を亜鉛として合計で $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上備えたことを特徴とするプレス成形性に優れた亜鉛系めっき銅板。

【0022】(2)亜鉛系めっき層に、 Zn イオン： $0.5\sim 100\text{g}/\text{リットル}$ 、過酸化水素： $0.05\sim 5$ 重量%を含有し、pH： $4.5\sim 7$ 、浴温が 45°C 以下である溶液を亜鉛系めっき層に接触させた後、炭酸ガスを含有する気体を吹き付けて、めっき層表面に、酸化亜鉛と炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜を亜鉛として合計で $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上備えさせることを特徴とする亜鉛系めっき銅板の製造方法。

【0023】(3)吹き付ける気体の炭酸ガス含有量が 0.1 体積%以上であることを特徴とする上記(2)に記載の亜鉛系めっき銅板の製造方法。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、化学組成を表す%表示は特に断らない限り重量%を意味する。

【0025】めっき母材：めっき母材となる銅板の種類は特に限定するものではないが、公知の冷間圧延銅板や熱間圧延銅板が好適である。母材の化学組成はTi、Nbなどを必要に応じて含有させた極低碳素鋼、低碳素鋼、あるいは、さらにSi、Mn、P、Cr、Ni、Cu、Ti、Nb、Vなどを適宜含有させた合金鋼などが適用できる。

【0026】めっき層：めっき層は公知の亜鉛系めっき層であればよく、めっき金属種はZnの他に、Fe、Al、Mg、Ni、Cr、Si、Mn、Pb、Sb、Snおよびミッシュメタルからなる群の内の1種または2種以上を含有する亜鉛系合金めっきが適用できる。めっき方法は任意であり、溶融めっき、電気めっき、蒸着めっき、無電解めっきなど公知のものでよい。中でも、安価であるので溶融めっきが好適である。

【0027】めっき層をFe-Zn合金化溶融亜鉛めっきとする場合は、めっき層のFe含有量をめっき層の重量に対して $8\sim 15\%$ とするのがよい。Fe含有量が 8% に満たない場合には、めっき層の表面近傍に δ 相が残存する可能性が高い。 δ 相は粗大な柱状晶を形成しやすく、めっき層の表面が粗くなり、めっき銅板のプレス成

形性が損なわれることがあるので好ましくない。より好ましくは9%以上である。Fe含有量が15%を超えるとプレス成形時にパウダリングが発生しやすくなるのでよくない。より好ましくは12%以下である。

【0028】めっき層にはAlを0.05~0.15%含有させるのがよい。これは、めっき母材を溶融亜鉛めっき浴に浸漬した際に、母材との界面に合金層が形成されるのを抑制するのに有効である。

【0029】めっき層表面の酸化亜鉛、炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜の付着量が多いほどプレス成形性改善効果が得られる。その付着量が亜鉛としての合計で50mg/m²以上である場合に特に良好である。従って本発明の亜鉛系めっき鋼板では、そのめっき層表面に、酸化亜鉛と炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる亜鉛化合物を、亜鉛としての合計量で50mg/m²以上備えたものとする。好ましくは100mg/m²以上である。

【0030】さらに、プレス成形性改善効果は、亜鉛化合物中の炭酸亜鉛の含有量が亜鉛として5mg/m²以上である場合が特に良好である。水酸化亜鉛はめっき層を酸化剤を含有する水溶液に接触させる過程で形成されるものであり、亜鉛化合物の形成促進に有効である。炭酸亜鉛と水酸化亜鉛の存在は薄膜X線法により確認できる。

【0031】本発明の亜鉛系めっき鋼板は、以下の方法で製造するのが好適である。母材には、溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、無電解めっき法など公知の方法でめっきを施す。めっき面は母材の両面または片面のみのいずれでもよい。めっきの付着量は任意であるが、付着量制御の容易さやパウダリングを抑制するなどの観点から片面当たり30~150g/m²とするのが好ましい。

【0032】処理液：上記の亜鉛系めっき層に、Znイオンを0.5~100g/l、過酸化水素を0.05~5重量%含有し、pHが4.5~7である溶液（処理液）を接触させる。

【0033】処理液中のZnイオン含有量が0.5g/l未満に満たない場合にはめっき層表面への亜鉛化合物の形成が不十分となり、めっき層の摺動性を十分には改善できない。このため、Znイオン含有量は0.5g/l以上、好ましくは2g/l以上とする。Znイオン含有量が100g/lを超えると摺動性改善効果が飽和するうえ、コストが高くなるので好ましくない。このため、Znイオン含有量は100g/l以下とする。好ましくは50g/l以下である。

【0034】過酸化水素の濃度が0.05%に満たない場合には、めっき層表面への亜鉛化合物の形成が不十分となり、めっき層の摺動性を十分には改善できない。このため過酸化水素の濃度は0.05%以上とする。好ましくは0.1%以上である。過酸化水素の濃度が5%を

超えると摺動性改善効果が飽和するうえ、コストが高くなるので好ましくない。このため、過酸化水素の濃度は5%以下とする。好ましくは2%以下である。

【0035】Znイオンの含有量は、Zn(SO₄)・7H₂O、ZnCl₂等のZnイオン源の処理原液への添加量により容易に調整できる。

【0036】Feを数%含有するめっき層が溶出すると、めっき層のFeがFe²⁺として溶出し、過酸化水素と反応して過酸化水素が過度に消費され、処理液の寿命が短くなる。処理液寿命を長くするには、めっき層を処理液に接触させた際のめっき層の溶出を極力防止する必要がある。従って処理液のpHは4.5以上、好ましくはpH:5.0以上とする。pHが7を超えると過酸化水素の酸化性が増し、自己酸化反応が生じて処理液の寿命が短くなるので処理液のpHは7以下とする。

【0037】処理液のpH管理に際しては酸の単独添加を避けるのがよい。強酸塩である硫酸根や塩素イオンは、Znイオンの供給源として混入する以上には添加しないことが重要である。また、処理液の温度は好ましくは45℃以下、さらに好ましくは40℃以下とするのがよい。

【0038】処理液をめっき層に接触させる方法は特に限定するものではなく、処理液中にめっき層を浸漬させる方法（浸漬法）、めっき層に処理液をスプレーする方法（スプレー法）あるいは処理液をロールコーターで塗布する方法などいずれでもよい。

【0039】めっき層に処理液を接触させた後、めっき層表面に付着している処理液膜に炭酸ガスを含有する気体を吹き付け、液膜中に溶解しているZnイオンにCO₂を接触させ、酸化亜鉛と共に炭酸亜鉛を生成させる。炭酸亜鉛の生成を促進するためには、吹き付ける気体の炭酸ガス濃度を0.03体積%以上とするのがよい。

【0040】炭酸ガスの濃度を0.1体積%以上にすると、炭酸亜鉛としての固定率が上昇し、摺動性が著しく改善されるのでなおよい。炭酸ガス濃度は100%でも構わない。

【0041】大気中には通常0.033体積%程度の炭酸ガス含有がされているので、処理液に吹き付ける気体としては空気を使用できる。炭酸ガス濃度を大気以上に高めるには、例えば加熱炉等から排出される燃焼排ガスなどを使用すれば効率的である。窒素ガスと炭酸ガスとの混合気体等でも構わない。

【0042】めっき層に残存している処理液に上記気体を吹き付けた後の処理は任意におこなえばよく、例えばその後の水洗・乾燥については、通常一般に行われている方法でよい。

【0043】

【実施例】C:0.004%、Si:0.01%、Mn:0.25%、P:0.01%、S:0.01%、Ti:0.035%を含有する厚さ0.7mmの極低炭素

Ti添加銅板を母材とし、これに付着量が片面当たり60g/m²となる溶融亜鉛めっきを施して溶融亜鉛めっき銅板(GI)を作製した。また、これを500℃に加熱し、Fe:9%、残部がZnからなる合金化溶融亜鉛めっき銅板(GA)も作製した。また、同一化学組成の冷間圧延銅板を脱脂、酸洗した後電気亜鉛めっきして、付着量が片面当たり45g/m²の電気亜鉛めっき銅板(EG)を作製した。電気めっき浴は、硫酸亜鉛:200g/l、硫酸アンモニウム30g/lを含有し、pH:3、浴温度:45℃のめっき浴を使用し電気密度:20A/dm²でめっきした。上記電気亜鉛めっき銅板の一部を300℃に加熱し、Fe含有量を15%としたZn-Fe合金めっき皮膜を有する合金化電気亜鉛めっき銅板(EGA)を作製した。これらのめっき銅板から100mm角の試験片を多数採取した。

【0044】処理液としてZnイオンと過酸化水素を種々の割合で有する水溶液を1lずつ作成した。処理液のZnイオン含有量は硫酸亜鉛と塩化亜鉛を使用して調整した。過酸化水素濃度は、過酸化水素を30%含有する市販の水溶液を所定量添加して調整した。比較例として処理液のpHを4.5未満に下げる場合には98%硫酸を用いてpHを調整した。試験片を処理液に15秒間浸漬して引き上げ、圧力0.05kg/cm²の気体を吹き付けた。気体としては炭酸ガス濃度を変更した大気や炭酸ガスを含む窒素ガスを用いた。気体を吹き付けた後、水道水を用いて30秒間水洗し、大気中で乾燥させた。

【0045】試験片への酸化亜鉛、炭酸亜鉛および水酸化亜鉛からなる皮膜の付着量は、試験片をBr₂-CH₃OHを0.5重量%含有する水溶液(温度は室温)に浸漬し、めっき層を溶解し、残渣を分離し、それを塩酸で再溶解し、これをICP分光分析法により分析して得た。上記付着量が亜鉛として50mg/m²以上であった場合を良好と判断した。

【0046】炭酸亜鉛の付着量は以下の方法で確認した。表面粗度がめっき銅板と同レベルである冷間圧延銅板に、炭酸亜鉛濃度が種々異なる水溶液をバーコーター

法で塗布し、乾燥させ、種々の範囲の炭酸亜鉛が付着した銅板試料を作製した。試料表面の付着物を、インヒビターを含有する10%塩酸溶液に溶解し、得られた溶液をICP分光分析法で分析してZn付着量を測定した。また、同一試料について、その表面を傾斜角度を2°とする薄膜X線法で調査し、炭酸亜鉛の(104)面のピーク強度を測定した。両者の測定値から薄膜X線法による(104)面ピーク強度からZn付着量を推定する検量線を作製した。前記試験片表面の薄膜X線法による(104)面ピーク強度を測定し、上記検量線を用いてそれぞれの試験片表面の炭酸亜鉛付着量を求めた。

【0047】めっき銅板の摺動性は、図1に示した高面圧U成形試験装置を用いて銅板をU成形する際のめっき銅板と金型との間の摩擦係数で評価した。

【0048】図1で符号1は試験片、2はダイス、5はポンチ、4はビード、6はしわ押さえである。試験片1をダイス2面上に置き、しわ押さえ6の下面に設けられたビード4を介して試験片1に種々のしわ押さえ力を用させて試験片1をダイス面に押し付け、ポンチ5を下降させて試験片1をダイス溝3内に押込むことにより試験片1をU型に成形する。試験片1の両面には市販の防錆油を2g/m²の割合で塗布し、ポンチ5の押込み速度は60mm/分とし、しわ押さえ力(P)を750~1500kgfの範囲で種々変更してU成形した際のポンチ5に作用させた成形力(F)を測定し、しわ押さえ力の変化に伴う成形力の変化から銅板表面と工具間の摩擦係数(μ)を求め、その大小でめっき層の摺動性を評価した。摩擦係数が0.23以下の場合を良好と判断した。

【0049】処理液の寿命は、建浴直後に浸漬した試験片(1枚目)と建浴後200枚に浸漬した試験片の亜鉛酸化物の合計量を測定し、200枚目の付着量が1枚目の付着量の90%以上であった場合を良好と判断した。

【0050】表1に試験条件とめっき銅板の摩擦係数および処理液の寿命測定結果を示す。

【0051】

【表1】

試験番号	めっきの種類	処理液の性状				吹き付け気体の種類	炭酸ガス濃度(体積%)	亜鉛化合物付着量			液寿命判定	炭酸亜鉛付着状況	摩擦係数
		Znイオン濃度(wt%)	H ₂ O ₂ (wt%)	pH	浴温(℃)			1枚目(a)	200枚目(b)	(b/a)×100(%)			
1	GA	0.3	0.5	5	42	空気	0.033	40	35	85	×	×	0.35
2	GA	0.6	0.5	5	42	空気	0.033	330	300	91	○	○	0.23
3	GA	1.5	0.5	5	42	空気	0.033	370	340	92	○	○	0.22
4	GA	2.5	0.5	5	42	空気	0.033	380	350	92	○	○	0.21
5	GA	10	0.5	5	42	空気	0.033	390	370	95	○	○	0.21
6	GA	25	0.5	5	42	空気	0.033	400	385	96	○	○	0.21
7	GA	50	0.5	5	42	空気	0.033	420	410	98	○	○	0.20
8	GA	85	0.5	5	42	空気	0.033	460	440	98	○	○	0.20
9	GA	25	0.03	5	42	空気	0.033	45	35	78	×	×	0.32
10	GA	25	0.06	5	42	空気	0.033	320	295	92	○	○	0.23
11	GA	25	0.5	5	42	空気	0.033	400	385	96	○	○	0.21
12	GA	25	4	5	42	空気	0.033	440	430	98	○	○	0.20
13	GA	25	6	5	42	空気	0.033	440	435	99	○	○	0.20
14	GA	25	0.5	2	42	空気	0.033	430	280	65	×	○	0.20
15	GA	25	0.5	4	42	空気	0.033	420	315	75	×	○	0.21
16	GA	25	0.5	8	42	空気	0.033	450	270	60	×	○	0.19
17	GA	25	0.5	6	42	空気	0.033	390	380	97	○	○	0.21
18	GA	25	0.5	5	35	空気	0.033	380	370	97	○	○	0.22
19	GA	25	0.5	5	42	—	0	35	35	100	○	×	0.37
20	GA	25	0.5	5	42	N ₂	0	40	35	88	○	×	0.34
21	GA	25	0.5	5	42	空気	0.22	900	865	96	○	○	0.09
22	GA	25	0.5	5	42	空気	0.55	1010	950	94	○	○	0.07
23	GI	25	0.5	5	42	空気	0.033	420	400	95	○	○	0.15
24	EG	25	0.5	5	42	空気	0.033	450	430	96	○	○	0.16
25	EGA	25	0.5	5	42	空気	0.033	380	360	95	○	○	0.20

注1. めっきの種類: GAは合金化溶融亜鉛めっき, GIは、溶融亜鉛めっき。

EGは電気亜鉛めっき, EGAは合金化電気亜鉛めっきを意味する。

2. 試験番号20はガスワイピングをしなかったものである。

3. Znイオン濃度の単位はg/lである。

4. 亜鉛化合物=炭酸亜鉛+炭酸亜鉛+水酸化亜鉛。

5. 炭酸亜鉛付着状況: ○印は5mg/m²以上、×印は5mg/m²以下を表す。

【0052】表1からわかるように本発明の規定する条件を満たす鋼板は摩擦係数が低く良好な摺動性を示した。また、本発明が規定する条件範囲で処理した鋼板の亜鉛化合物の合計付着量は200枚の処理対象全体において所望の量の炭酸亜鉛を含む亜鉛化合物を有しており、処理液の寿命もいずれも良好であった。これに対し、亜鉛化合物の付着量が50mg/m²に満たなかった試験番号1、9、19および20では摩擦係数が高かった。試験番号1および9は処理液のZnイオン濃度または過酸化水素濃度が低すぎたものであり、試験番号19は気体を吹き付けなかったものであり、試験番号20は炭酸ガスを含む窒素ガスを吹き付けたものである。試験番号14および15では処理液のpHが4.5に満たなかったために液寿命が短かった。試験番号16は処理液のpHが7を超えた場合であるが、過酸化水素の自己酸化現象により液寿命が短かった。

*【0053】

30 【発明の効果】本発明の亜鉛系めっき鋼板は表面に酸化亜鉛に加えて炭酸亜鉛もしくは炭酸亜鉛と水酸化亜鉛を含有する十分な量の亜鉛化合物を有しているため良好な摺動性を備えており、プレス加工性が優れる。本発明の亜鉛化合物を有する鋼板は、特定組成の処理液と炭酸ガスを含有する気体とを用いることにより容易、かつ、安価に製造できる。処理液寿命が長く操作性も良好であり、低コストで製造できるので、自動車、家電製品、建築物などの素材として好適である。

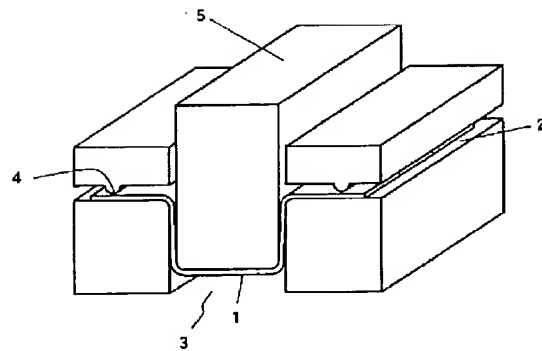
【図面の簡単な説明】

40 【図1】高圧U型成形試験に使用する試験装置の概要を示す斜視図である。

【符号の説明】

1: 試験片、2: ダイス、3: ダイス溝、4: ビード、5: ボンチ、6: しわ押さえ。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード(参考)

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

C

C 2 5 D 5/26

C 2 5 D 5/26

F

5/48

5/48

(72)発明者 石垣 一

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金

属工業株式会社内

F ターム(参考) 4K024 AA05 BA03 BB02 BB15 BB18

BC01 DB01 DB03 GA08

4K026 AA07 AA12 AA13 AA22 BA08

BB09 CA13 CA18 CA35 CA36

DA02 DA03 DA06 DA11

4K027 AA02 AA22 AB02 AB26 AB28

AB42 AC73 AC82 AE23

4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BB03

BC05 CA11 CA18 CA53 CA62